

Light-protective phenolic para-hydroxyl Gp.-etherified cinnamate ester - used as cosmetic sun-protective agent and as UV-stabiliser

Patent Assignee: BASF AG

Inventors: DEGNER D; HOFFMANN W; THOEMEL F

## Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
EP 44976	A	19820203				198206	B
DE 3028417	A	19820225				198209	

Priority Applications (Number Kind Date): DE 3028417 A ( 19800726)

Cited Patents: 1. journal ref.; DE 2049289; DE 2144963; FR 2108219; GB 1370236; No search report pub.

## Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
EP 44976	A	G	11		
Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI					

## Abstract:

EP 44976 A

Etherified p-hydroxy-cinnamate esters having formula

p-R<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH=CH-COOR (I)

(where R<sub>1</sub> is linear or branched 3-15 C alkyl, benzyl or Ph and R is linear or branched 1-15 C alkyl or a beta-alkoxy-ethane-, 3-alkoxy-propane-, a cyclohexyl or benzyl gp-) are used as light-protective agents or as uv stabilisers.

(I) are prep'd. by condensing a correspondingly etherified p-hydroxy-benzaldehyde with an acetate or malonate derived from an esterifying alcohol HOR. On using a malonate, the prod. is partly saponified and decarbonylated. The use of (I) as sun-protective agents for the human skin is claimed. (I)-conc. in sun-protective cosmetics can be 0.1-15 wt.%. As uv stabilisers, (I) can be used in plastics, solvents, paints, vegetable- or petrochemical oils. (I) absorb, with good extinction, in uv-B range.

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 3460819

⑬



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

**0044 976**  
**A2**

⑫

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 81105209.1

⑤ Int. Cl.: **A 61 K 7/42**

⑱ Anmeldetag: 04.07.81

③① Priorität: 28.07.80 DE 3028417

⑦① Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,**  
**Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

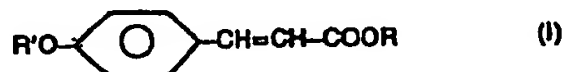
④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 03.02.82  
Patentblatt 82/5

⑦② Erfinder: **Thoemel, Frank, Dr. Chem., Leberstrasse 17,**  
**D-6940 Weinheim (DE)**  
Erfinder: **Hoffmann, Werner, Dr. Chem.,**  
**Ringstrasse 11C, D-6701 Neuhofen (DE)**  
Erfinder: **Degner, Dieter, Dr. Chem., Kurpfalzstrasse 8,**  
**D-6701 Dannstadt-Schauernheim (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB IT LI

⑤④ Verwendung von verätherten p-Hydroxyzimtsäureestern als Lichtschutzmittel.

⑤⑦ Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der R' einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen Benzyl- oder Phenylrest und R einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen oder den  $\beta$ -Alkoxyäthan-, 3-Alkoxypropan-, einen Cyclohexyl- oder Benzylrest bedeuten als Lichtschutzmittel oder UV-Stabilisator.

Verwendung von Verbindungen der Formel I als Lichtschutzmittel für die menschliche Haut.

**EP 0 044 976 A2**



Verwendung von verätherten p-Hydroxyzimtsäureestern als  
Lichtschutzmittel

---

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von an der  
5 phenolischen 4-Hydroxygruppe verätherten Zimtsäureestern als  
Lichtschutzmittel, insbesondere für die menschliche Haut  
oder auf technischem Gebiet als Lichtschutzmittel bzw.  
UV-Stabilisator.

10 Es ist bekannt, daß der als UV-B-Strahlung bezeichnete Be-  
reich zwischen 280 und 315 nm des Sonnenlichts oder künst-  
licher Lichtquellen für die Erythembildung der menschi-  
chen Haut verantwortlich ist. Das Maximum der Wirksamkeit  
15 der UV-Strahlung für die Erythembildung liegt bei 297 nm,  
wenn die Strahlungsintensität für alle Wellenlängen gleich  
groß ist. Beim Sonnenlicht mit Strahlung unterschiedlicher  
Intensität ist dieses Maximum auf 308 nm verschoben. Durch  
geeignete Filtersubstanzen für den UV-B-Bereich gelingt  
20 es, die Erythembildung zu verhindern oder zumindest zu  
verzögern. Die Pigmentbildung der Haut, das heißt die  
Bräuning, soll daher gewährleistet bleiben.

Die UV-Strahlung ist darüber hinaus auch eine wichtige  
Einflußgröße bei der Alterung von Polymeren und kann bei-  
25 spielsweise die Umwandlung bestimmter Farbstoffe bewirken,  
so daß auch für solche Produkte Filtersubstanzen als Stabi-  
lisatoren nahezu unentbehrlich sind.

In den vergangenen vierzig Jahren ist eine große Anzahl  
30 von chemischen Verbindungen auf ihre Filterwirkung im  
UV-B-Bereich hin untersucht worden. Ob es sich jedoch bei  
einer im UV-Gebiet absorbierenden Substanz auch für die  
menschliche Haut um einen brauchbaren Sonnenschutzfilter  
handelt, wird noch von anderen Faktoren entscheidend be-

35



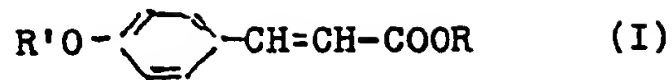
stimmt:

Neben der hohen Filterwirksamkeit in dem erythermalen Bereich soll die Substanz eine hohe Durchlässigkeit für die  
5 Bräunungsenergie aufweisen, sie sollte eine möglichst ideale Haut- und Schleimhautverträglichkeit besitzen und darf nicht toxisch sein. Sie darf nicht oxidationsempfindlich sein und durch UV-Bestrahlung keine Veränderungen oder Verfärbungen erleiden. Eine entsprechende Zubereitung soll  
10 lagerstabil sein, keinen Eigengeruch aufweisen und mit den üblicherweise verwendeten Trägerstoffen oder Verbindungsmitteln verträglich sein.

Die bekannten UV-Filter weisen häufig als Nachteile auf,  
15 daß sie beim Lagern sowie gegen UV-Strahlung oder sichtbare Strahlung und/oder Luft instabil sind, in gefärbte Zersetzungsprodukte übergehen, die Wäsche anschmutzen oder sogar hautschädlich sein können. Da Sonnenschutzmittel viel von Personen verwendet werden, die im Freien arbeiten,  
20 Sport treiben, wie Schwimmen und Tauchen, sollen diese Mittel nicht zu leicht durch Wasser oder Schweiß von der Haut entfernbare sein.

Es gibt nur verhältnismäßig wenig Substanzen, die den angegebenen Ansprüchen mehr oder weniger gut entsprechen, das  
25 heißt, daß sich in der Praxis nur relativ wenige Substanzen durchgesetzt haben. Beispielsweise finden verschiedene Ester der p-Methoxyzimtsäure seit langem als Lichtschutzmittel Verwendung (vgl. W. R. Markland Cosmetics  
30 and Toiletries 91, 79ff (1976)). Ester von höheren p-Alkoxyzimtsäuren sind zwar aus Ber. d. dtsh. chem. Ges. 61, S. 2323, bekannt, werden dort aber als Lichtschutzmittel nicht empfohlen.

35 Es wurde nun gefunden, daß Verbindungen der allgemeinen Formel I,



in der R' einem geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit  
 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen Benzyl- oder Phenylrest und  
 R einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest  
 mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen oder den  $\beta$ -Alkoxyäthan-,  
 3-Alkoxypropan-, mit je 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkyl,  
 Cyclohexyl- oder Benzylrest bedeuten, als Lichtschutzmittel  
 für die menschliche Haut in kosmetischen Zubereitungen  
 oder als technisches Lichtschutzmittel oder UV-Stabilisator  
 für Kunststoffe, Lösungs- und Anstrichmittel sowie Öle  
 pflanzlicher oder petrochemischer Herkunft verwendet werden  
 können.

Die Verbindung der Formel I absorbieren mit sehr guter Ex-  
 tinktion im UV-B-Bereich. Durch Variation der Ätherkompo-  
 nenten für sich oder gleichzeitig mit der Esterkomponenten  
 kann man Lichtschutzmittel mit gezielten Absorptions- und  
 Löslichkeitseigenschaften erhalten. Die Palette der verfüg-  
 baren Lichtschutzmittel wird durch die erfindungsgemäß zu  
 verwendenden und chemisch leicht zugänglichen Verbindungen  
 in vorteilhafter Weise bereichert.

Von den für R' und R angegebenen Bedeutungen sind bevorzugt  
 für R' Alkylreste mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen und für R  
 Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden hergestellt in an-  
 sich üblicher Weise durch Kondensation eines entsprechen-  
 den verätherten p-Hydroxybenzaldehyd mit einem Essig- oder  
 Malonester, dessen zugrundeliegender Esteralkohol HOR dem  
 Rest R der Formel I entspricht, in Gegenwart von Alkali  
 bei Temperaturen von 0 bis 100°C, wobei bei Verwendung eines  
 Malonesters anschließend partiell verseift und decarboxy-

liert wird.

Beispielhaft sei die Kondensation eines entsprechenden Aldehyds mit einem entsprechenden Essigester zweckmäßigerweise in überschüssiger Menge bei Temperaturen von 50 bis 100°C in Gegenwart von Alkalialkoholat, wie Natriummethylat, angeführt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen finden im Kosmetik-, Farben- und Kunststoffbereich Verwendung. Die neuen Lichtschutzmittel wirken stabilisierend gegenüber Lichteinflüssen in Ölen pflanzlicher und petrochemischer Herkunft sowie Lösungsmitteln. Sie können auch im Gemisch mit anderen Lichtschutzmitteln Verwendung finden. Der Gehalt in den Zubereitungen mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen hängt weitgehend vom Verwendungszweck dieser Zubereitungen ab und liegt im allgemeinen bei 0,1 bis 15 Gewichtsprozent einer Verbindung der allgemeinen Formel I.

Gegenstand der Erfindung ist demnach auch ein als kosmetisches Mittel oder Zubereitung vorliegendes Lichtschutzmittel mit einem Gehalt von 0,1 bis 15 Gewichtsprozent, bevorzugt 2 bis 8 Gewichtsprozent, einer Verbindung der Formel 1 neben üblichen festen, halbfesten oder flüssigen Trägerstoffen oder Verdünnungsmitteln, Gemischen aus diesen und gegebenenfalls unter Zusatz üblicher kosmetischer Hilfsstoffe.

Von der Art des Trägers oder Verdünnungsmittels hängt es ab, ob das fertige Lichtschutzmittel beispielsweise einer Lösung, ein Öl, eine Creme, eine Salbe, eine Lotion, eine Emulsion oder ein Pulver ist. Derartige Zubereitungen können beispielsweise der Zeitschrift "Fette und Seifen", 53. Jahrgang, Seiten 694-699 (1951), oder der Zeitschrift "Seifen, Öle, Fette, Wachse", 1955, Seite 147, oder

H. Janistyn, Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe, Band 3, 1973, Hüthig Verlag Heidelberg, entnommen werden.

5 Üblicherweise verwendete kosmetische Hilfsstoffe, die als Zusätze in Betracht kommen, sind beispielsweise Emulgatoren, wie Fettalkoholäthoxylate, Sorbitanfettsäureester oder Lanolinderivate, Dickungsmittel, wie Carboxymethylcellulose oder vernetzte Polyacrylsäure, Konservierungsmittel oder Parfüms. Grundlage für Sonnenschutzöle sind beispielsweise  
10 pflanzliche Öle, wie Erdnußöl, Olivenöl, Sesamöl, Baumwoll-samenöl, Kokosöl, Traubenkernöl, Rizinusöl, oder Mineralöle, wie Vaselineöl, oder insbesondere flüssiges Paraffin, syn-thetische Fettsäureester und Glyceride.

15 Grundlage für Seifen sind beispielsweise Vaseline, Lanolin, Eucerin oder Polyäthylenglycole.

Grundlage für Cremes sind beispielsweise fettreiche Cremes, Glyzerin-, Polysaccharid-, Tylosecremes, für Cremes auf Basis  
20 von Fetten und Wachsen Cetylalkohol, Lanolincreme, Kakao-butter, Bienenwachs, Stearinsäure, Stearinalkohol, Glyzerin-monostearat, native und mineralische Öle und Fette.

Grundlage für Emulsionen sind beispielsweise Mischungen aus  
25 Stearinglykol, einem pflanzlichen und/oder Mineralöl, wie Mandelöl, Paraffinöl und Vaseline und Wasser oder Mischungen aus Äthylalkohol, Wasser, Lanolin und Tragant, oder Mischungen aus Äthylalkohol, Stearin, Wasser oder Tragant, Glyzerin, Alkohol und Wasser oder Mischungen aus Stearin-  
30 säure, Paraffinöl, Propyl- oder Isopropylalkohol und Wasser.

Zur Erläuterung des Gegenstandes der Erfindung sind nach-stehend einige Beispiele angeführt, die aber keinesfalls einschränkend für die Erfindung anzusehen sind.

Beispiel für die chemische Herstellung

Zu 30 g (0,1 mol) 30proz. Natriummethylat in Methanol gibt  
man 50 ml Toluol und destilliert in einer Stunde 22 g eines  
5 Gemisches aus Toluol und Methanol ab. Zum Rückstand gibt  
man in einer Stunde bei 60°C ein Gemisch von 31 g (0,15 mol)  
p-Hexoxybenzaldehyd und 95 g (1,18 mol) Methylacetat und  
läßt 6 Stunden bei 60°C nachrühren. Nach Zusatz von 30 ml  
10proz. Essigsäure extrahiert man mit Toluol, wäscht mit  
10 Wasser und destilliert das Lösungsmittel ab. Den Rückstand  
kristallisiert man aus Äthanol um. Ausbeut 32 g (90 % d.Th.).

Die Verbindungen der folgenden Tabelle werden analog her-  
gestellt:

15

20








25

30

35



Tabelle 1

Verbindungen Nr.	Formel	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon$ (Xthanol)	$E_{1\%}^{1\text{cm}}$ (Xthanol)	Schmelzpunkt [°C]	
					Siedepunkt	
1		310,4	$2,52 \times 10^4$	1078	77 - 80	
2		310	$2,23 \times 10^4$	935	83 - 85	
3		310	$2,32 \times 10^4$	871	70 - 72	
4		310,5	$2,01 \times 10^4$	757	150 - 152/0,2 mbar	
5		293	$1,91 \times 10^4$	815	50 - 52 122 - 124/0,1 mbar	
6		294	$2,41 \times 10^4$	644	170 - 180 183 - 185/0,1 mbar	
7		308	$1,67 \times 10^4$	621	118 - 120	

Beispiele für die Formulierung als Lichtschutzmittel

Die Zahlen in den nachfolgenden Formulierungs-Beispielen sollen Gewichtsteile bedeuten:

5

Beispiel 1

## Sonnenschutzöl

10	5,5	4-(2-Äthylhexoxy)-zimtsäuremethylester
	0,2	p-Hydroxybenzoesäuremethylester
	17,8	Olivenöl
	10,0	Äthylhexansäureoctadecylester
	20,0	Glycerintristearat
15	46,5	Paraffinöl

Beispiel 2

## Sonnenschutzmilch

20

- a) 2,0 Fettalkohol 6fach ethoxyliert  
 2,0 Fettalkohol 25fach ethoxyliert  
 5,0 Äthylhexansäureoctadecylester  
 5,5 Glycerintristearat

25

- 13,0 Paraffinöl  
 4,0 Stearinsäure  
 5,2 4-Butoxyzimtsäuremethylester  
 0,8 Cetylalkohol  
 0,2 p-Hydroxybenzoesäuremethylester

30

- b) 2,0 Triäthanolamin  
 60,0 Wasser

- c) 0,3 Parfümöl

35

Man erwärmt die Phasen a und b auf 70°C und rührt Phase b in Phase a ein. Wenn das gerührte Gemisch auf 40°C abgekühlt ist, gibt man die Phase c zu und rührt weiter bis Raumtemperatur erreicht wird.

5

Beispiel 3

Sonnenschutzcreme, weich

- |    |    |  |
|----|----|--|
| 10 | a) | 1,0 Stearinsäure 9fach ethoxyliert     |
|    |    | 1,0 Fettalkohol 6fach ethoxyliert      |
|    |    | 1,0 Fettalkohol 25fach ethoxyliert     |
|    |    | 10,0 Stearinsäure                      |
|    |    | 2,0 Vaseline                           |
| 15 |    | 11,0 Paraffinöl                        |
|    |    | 4,0 Bienenwachs hell                   |
|    |    | 0,5 Siliconöl                          |
|    |    | 2,0 Äthylhexansäureoctadecylester      |
|    |    | 5,5 p-tert.-Butoxyzimtsäuremethylester |
| 20 |    |  |
|    | b) | 4,0 Propylenglykol                     |
|    |    | 0,2 p-Hydroxybenzoesäuremethylester    |
|    |    | 0,5 Triäthanolamin                     |
|    |    | 57,3 Wasser                            |

25

Die Phasen a und b werden auf 75°C erwärmt und Phase b in Phase a eingeührt. Man rührt bis zum Abkühlen auf 40°C weiter, gibt nach Belieben Parfümöl zu und rührt bis zum Erreichen der Raumtemperatur nach.

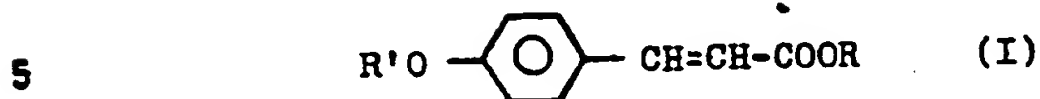
30

35

D

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



10 in der R' einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen Benzyl- oder Phenylrest und R einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen oder den  $\beta$ -Alkoxyäthan-, 3-Alkoxypropan-, einen Cyclohexyl- oder Benzylrest bedeuten

als Lichtschutzmittel oder UV-Stabilisator.

15

2. Verwendung von Verbindungen der Formel I als Lichtschutzmittel für die menschliche Haut.

20

25

30

35



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**